

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-323174
(P2000-323174A)

(43) 公開日 平成12年11月24日 (2000.11.24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターム(参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	Z 5 H 0 1 4
4/02		4/02	C 5 H 0 2 9
			D

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-131020

(22) 出願日 平成11年5月12日 (1999.5.12)

(71) 出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地

(72) 発明者 羽岡 毅

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地 日本電池株式会社内

Fターム(参考) 5H014 AA02 CC00 EE01 HH00

5H029 AJ12 AK01 AK02 AK03 AK05

AL01 AL02 AL06 AL07 AL11

AL12 AL18 AM00 AM02 AM03

AM04 AM05 AM07 AM16 DJ04

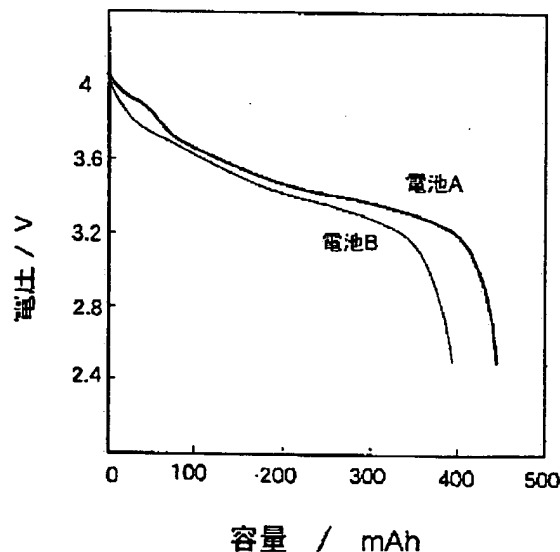
DJ13 EJ13 HJ00

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 非水電解質電池の電極に使用される活物質は嵩高いため、体積当たりのエネルギー密度を向上させるために圧縮加工されている。しかし、電極表面がつぶれすぎて、電極合剤粒子が変形し、高電流密度での充放電をおこなった場合に特性が低下した。

【解決手段】 非水電解質二次電池において、電極の表面が中心線平均粗さ (R_a) 5.0 μm 以上である正極または／および負極を備える。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極の表面が中心線平均粗さ (R_a)

5. 0 μm 以上である正極または／および負極を備えることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 イオン導電性有孔性高分子を正極と負極間に配し、正極中と負極中の少なくとも一方にイオン導電性有孔性高分子含むことを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 負極が、材質または／および形状の異なる二種類以上の負極活物質を含むことを特徴とする請求項1または2記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の発展に伴って、新しい高性能二次電池の出現が期待されている。電子機器の電源としては、各種二次電池が使用されているが、最近では、非水系電解質を使用した3V以上の高電圧系電池がつくられており、その代表的な電池としていわゆるリチウム二次電池がある。

【0003】負極に金属リチウムを使用する二次電池は、金属リチウムのデンドライト析出によって短絡が発生しやすく、寿命が短いという欠点があり、また、金属リチウムの反応性が高いために、安全性を確保することが困難である。そのために、金属リチウムのかわりにグラファイトやカーボン等の炭素系材料を使用する、いわゆるリチウムイオン二次電池が考案された。

【0004】リチウムイオン二次電池においては、その安全性上の問題から活物質の利用率が制限されるために、活物質の充放電可能な容量から期待される電池のエネルギー密度よりも、実用上のエネルギー密度が低下するという問題点がある。

【0005】また、負極に使用されるグラファイトやカーボン等の炭素系負極材料は、短繊維や球状、薄片状、不定形等様々なものが使用されるが、そのほとんどが微細な粒子であるため、嵩高い。このため、このような嵩高い粒子を使用する場合、電極の体積あたりのエネルギー密度を向上させるために、電極をロールプレス等により圧縮加工することが一般におこなわれている。このような加工は正極でもおこなわれており、圧縮加工による体積あたりのエネルギー密度の向上は、電池生産において必須となっている。

【0006】固体表面の加工法としてレーザを用いた方法がある。このレーザ加工法には熱的加工法と光化学的加工法がある。熱的加工法とは、例えば、金属などの対象物にレーザを照射し、レーザ吸収による発熱により、溶断もしくは溶接するものである。これに対して光化学的加工法とは、紫外線域に強い吸収を持つ、例えば有機

物などの対象物に紫外線を照射し、対象物を構成している分子の結合鎖を切断するものである。

【0007】このようなレーザの中にエキシマレーザがある。これは励起状態の分子が基底状態に落ちる時に放出される光である。この光を放出するために使用される媒質ガスとしてXeF、XeCl、XeBr、KrF、KrCl、ArF、ArCl、F₂等が使用される。これらの媒質ガスは350～157nmの波長のレーザを放出する。これらの短波長のレーザは非常にエネルギーが高いため、この様な波長を持つ光が対象物に照射されると対象物の分子の化学結合が切断され、その結果、対象物が原子レベルで分解する。このような加工法はこれまで半導体のエッチングに使用されてきた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、加工度の大きい圧縮加工をおこなった場合、体積あたりのエネルギー密度は大きく向上するが、加工表面、すなわち電極表面がつぶれすぎて、電極合剤粒子が変形する現象が見られる。この様な電極を用いた電池では、電極表面でイオン伝導性に対する抵抗が大きくなるため、高電流密度で充放電をおこなった場合、分極が大きく、電池電圧が大きく低下するという問題があった。

【0009】特に、形状や性質の異なる二種類以上の活物質を含む負極の場合、ロールプレス等の圧縮加工をすると、電極表面の多孔度が減少しやすい。この様な電極を用いて作製した電池では、負極表面においてリチウムイオンの拡散や泳動が容易におこなわれないと、充電時に金属リチウムの電析という現象があらわれる。この電析は、特に急速充電のような、大電流が流れる場合や、電解質の特性が低下する0℃以下の低温において顕著に見られる。金属リチウムの電析は、これが電極表面で生じた場合、短絡の原因となる。

【0010】特に、炭素系負極活物質に充電するのみならず、電極の内部に電析させる充電をおこなう電池設計とした場合には、電極表面がつぶれすぎた場合、リチウムが電極の表面に優先的に電析し、短絡発生等の安全性が低下する問題があった。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記問題点に鑑みなされたもので、電極の表面が中心線平均粗さ (R_a) 5. 0 μm 以上である正極または／および負極を備えることを特徴とする非水電解質二次電池である第一の発明である。

【0012】第一の発明にかかり、イオン導電性有孔性高分子電解質を正極と負極間に配し、正極中と負極中の少なくとも一方にイオン導電性有孔性高分子含むことを特徴とする非水電解質二次電池である第二の発明である。

【0013】第一または第二の発明にかかり、負極が、材質または／および形状の異なる二種類以上の負極活物質

を含むことを特徴とすることを特徴とする非水電解質二次電池である第三の発明である。

【0014】

【発明の実施形態】本発明による非水電解質二次電池は、正極または／および負極の表面の中心線平均粗さが $5.0\mu\text{m}R_a$ 以上とする。

【0015】本発明における中心線平均粗さとは、JIS B 0601に準じるものであり、簡単に説明する

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |f(x)| dx$$

中心線平均粗さ (R_a) が $12.5\mu\text{m}$ 以下の場合には測定長 L は 2.5mm 以上とする。ただし、 R_a が $12.5\mu\text{m}$ を超え、 $100\mu\text{m}$ 以下の場合には測定長 L を 7.5mm 以上とする。カットオフ値は JIS 規格に従い、 0.8mm とした。カットオフ値とは、JIS 規格での定めに基づいている。すなわち、粗さ曲線のカットオフ値は、粗さ曲線を求める場合に減衰率が -12dB/oct の高域フィルタを用いたとき、その利得が 75% になる周波数に対応する波長をいう。

【0017】本発明において、この中心線平均粗さは $5.0\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $8.0\mu\text{m}$ 以上であり、最も好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上である。また、電極の厚さを $t\mu\text{m}$ としたとき、 R_a/t は 0.005 以上となるのが好ましく、より好ましくは 0.015 以上であり、さらに好ましくは 0.045 以上である。

【0018】電極表面の中心線平均粗さが $5.0\mu\text{m}$ より小さい場合には、電池の安全性向上のためには効果が小さい。また、中心線平均粗さが $5.0\mu\text{m}$ 以上の場合には安全性の高い電池が得られ、安全性という点では中心線平均粗さの上限については特に限定する必要はないが、中心線平均粗さを大きくするためには、レーザー加工の回数を増やさなければならず、加工の時間がかかるため、中心線平均粗さは $5.0\mu\text{m}$ 以上であれば、特に大きな値にする必要はない。

【0019】また、電池の安全性という点では、中心線平均粗さを $5.0\mu\text{m}$ 以上とする極板は、負極板の場合に特に有効であるが、正極板の場合でも効果があることはいうまでもない。

【0020】電極表面を好ましい中心線平均粗さに加工する方法としては、ブラッシング法、イオンミリング、プラズマ照射、エキシマレーザー照射、紫外線ランプによる照射、赤外線照射、X線照射、乾式もしくは湿式の化学エッチング等がある。なかでもブラッシング法とエキシマレーザー照射が好ましい。

【0021】ブラッシング法とは、ブラシで擦る最も簡

と以下の通りである。中心線平均粗さは、粗さ曲線からその中心線の方向に測定長さ L の部分を抜き取り、この抜き取り部分の中心線を X 軸、縦倍率の方向を Y 軸とし、粗さ曲線を $y=f(x)$ で表したとき、次の式によって求められる値をマイクロメートル (μm) で表したものをいう。

【0016】

【数1】

便でコストも安い方法である。これに対して、エキシマレーザー照射は非接触形の加工法であることから、レーザー照射による加工で活物質が潰れることがないため、電極の孔が保存されて多孔度は減少しない。特にロールプレス等により電極を圧縮加工した後、上記の加工方法で好ましい中心線平均粗さに加工した場合、より好ましい効果が得られる。それは、ロールプレス等の圧縮加工をおこなった電極は、その表面で活物質粒子の潰れ等により多孔度が減少して、電解液の保持性が低下することから、リチウムイオンの伝導性が低下すると考えられる。このような活物質粒子の潰れは電極表面で顕著に見られることから、電極表面の活物質粒子を部分的に剝離するとリチウムイオンの伝導性を向上させることができる。つまり、圧縮加工後の電極を加工して、好ましい中心線粗さにした場合、表面の多孔度を向上させることができ、この孔中により多くの電解質を含ませることが可能となり、この結果、リチウムイオンの拡散特性を向上させることができることとなり、高い電流密度の充電と放電が可能となる。

【0022】本発明における非水電解質とは、有機溶媒とアニオンとカチオンとからなる有機電解液と、この有機電解液で膨潤した有孔性高分子電解質からなる。

【0023】有孔性イオン伝導性高分子電解質は、高分子の部分がイオン伝導性を示すものである。その高分子材料としては、非水電解液で膨潤してゲル状となることによりリチウムイオン伝導性が得られる高分子、またはポリエチレンオキシドなどのように非水電解液によって膨潤しなくてもリチウムイオンが移動可能な高分子などが用いられる。

【0024】具体的なには、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンフルオライド、ポリ塩化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリメチルアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリメタクリロニトリル、ポリビニル

アセテート、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリイソブレン及びこれらの誘導体を単独で、あるいは混合して用いてもよい。また、上記高分子を構成するモノマーを複数、共重合させた高分子を用いてもよい。

【0025】また、本発明による非水電解質二次電池に使用するリチウムイオン伝導性高分子電解質は有孔性であるために、孔中に含まれた遊離の有機電解液中をリチウムイオンが高速に拡散することができ、連通孔を有さないリチウムイオン伝導性高分子電解質を用いた従来の電池と異なって、二次電池として実用的な充放電性能が得られる。

【0026】上記のイオン伝導性高分子の有孔化の方法としては、延伸法、溶媒除去法、針刺し法等があり、これらの組み合わせでもよい。

【0027】上記の延伸法とは、上記の高分子の合成後、一軸もしくは二軸で引っ張り応力を加えて有孔化する方法である。

【0028】上記の溶媒除去法とは、上記の高分子を溶媒(A)に溶解した高分子溶液を、高分子に対して不溶性で溶媒(A)に対して相溶性である溶媒(B)中に浸漬することによって高分子溶液の溶媒を除去し、これによりその溶媒の除去された部分が孔となって高分子が固化して有孔性高分子が得られる。

【0029】上記の針刺し法とは、先端の鋭利な細線等で機械的に高分子に孔をあける方法である。

【0030】上記の溶媒(A)としては、*n*-メチル-2-ピロリドン(NMP)、*N,N*-ジメチルホルムアミド、ホルムアミド、*N*-メチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトン、アセチルアセトン等から選択できる。また、これらの複数を混合して用いても良い。上記の溶媒(B)としては、水、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール等から選択できる。また、これらの複数を混合して用いても良い。上記の有機電解液を構成する有機溶媒としては、たとえば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサラン、メチルアセテート等の極性溶媒及びこれらの混合物を用いてもよい。

【0031】上記の有機電解液を構成するカチオンとしては、 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} から選択することができる。特に Li^+ が好ましい。また、これらを複数用いてもよい。

【0032】上記の有機電解液を構成するアニオンとし

ては、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 I^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、から選択することができる。また、これらの複数を使用しても良い。特に、 PF_6^- 、 ClO_4^- が好ましい。

【0033】また、充放電特性、安全性、寿命特性または保存特性等を改良する目的で、他の化合物を非水電解質に加えても良い。例えば、ピリジン、ピロール、クラウンエーテル、アルキルエーテル、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ポリエチレングリコール、 CO_2 、 HF などである。また、これらの複数をもちいても良い。

【0034】本発明で用いられる負極活物質としては、炭素材料、合金、酸化物、オキシ水酸化物、硫酸塩、炭化物、窒化物等がある。

【0035】上記の炭素材料としては、例えば、炭素前駆体を $550^\circ C \sim 1000^\circ C$ の範囲で熱処理をして得た低温焼成炭素がある。具体的には、コークス、フェノール樹脂、ポリパラフェニレン、ペリレンなどを $1000^\circ C$ 以下で熱処理し、 H 、 O 、 N 等のヘテロ原子が一部残った未炭化物がある。

【0036】また、炭素前駆体を $1000^\circ C \sim 2000^\circ C$ の範囲で熱処理をして得た結晶性の低い炭素質材料がある。具体的には石油や石炭から得られるタールピッチを原料とした易黒鉛化性炭素であり、より具体的にはコークス、MCMB、メソフューズピッチ系炭素繊維、熱分解気相成長炭素繊維などがある。

【0037】そして熱硬化性樹脂を $1000^\circ C \sim 1400^\circ C$ で熱処理して得たガラス状炭素に代表される非晶質構造に近い構造をもつ難黒鉛化性炭素がある。より具体的にはフェノール樹脂焼成体、フルフリルアルコール樹脂焼成体、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、疑似等方性炭素などがある。

【0038】また、易黒鉛化性炭素を $2000^\circ C$ 以上で熱処理することによって得られる黒鉛質材料がある。具体的には、人造黒鉛、黒鉛化MCMB、黒鉛化メソフューズピッチ系炭素繊維、黒鉛ウイスカーなどである。これらに加えて、黒鉛質材料の中には天然黒鉛があり、その形状は鱗片状や土状そして球状のものがある。

【0039】上記の炭素材料は、乳鉢、ボールミル、流星ボールミル、サンドミル、旋回気流型ジェットミル等により粉碎することで、所定の粒子径にすることができ、必要によって、この粉碎の後に分級をすることができる。よって、任意の粒子径を選択することができるが、好ましくは、 $1 \sim 100 \mu m$ の粒子径を選択するのが良く、より好ましくは $2 \sim 50 \mu m$ の粒子径を選択するのが良い。最も好ましくは $5 \sim 30 \mu m$ の粒子径である。

【0040】また、炭素材料の形状としては、球状、鱗片状、短繊維状、長繊維状、薄片状、不定形等がある。

【0041】負極活物質としての合金としては、有機電解液を構成するカチオンと合金化するものが選択できる。リチウムカチオンの場合、具体的には、Na、Mg、Al、Si、Ca、Zn、Ga、Ge、Zr、Ag、Cd、Sn、Ir、Pt、Pb、Biよりなる群から選ばれた少なくとも1種以上の合金を使用することができる。リチウムと合金をつくる金属としては、Al、Si、Zn、Snが、好ましい。またLi金属も負極活物質として用いることができる。

【0042】負極活物質としての酸化物、オキシ水酸化物、硫酸塩、炭化物としては、合金化する元素の酸化物、オキシ水酸化物、硫酸塩、炭化物が選択でき、具体的には、 SnO 、 SnO_2 、 SiO 、 AgO 、 PbO 、 $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ 、 SnSO_4 、 ZrC 、 SiC などが選択できる。また、これらの材料にP、S、B等を加えた非晶質負極材料を用いてもよい。

【0043】負極活物質としての窒化物としては、 $\text{Li}_{3-A}\text{M}_A\text{N}$ ($0 \leq A \leq 0.6$ 、 $\text{M} = \text{Co}$ 、 Ni 、 Cu)を用いても良い。

【0044】また、負極活物質としては、上記の炭素材料、合金、金属、酸化物、オキシ水酸化物、硫酸塩、窒化物等を単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いても良い。混合の方法は、均一であっても、不均一であっても、また、ある材料の表面に別の材料を担持する形態を選択しても良い。

【0045】本発明における、負極活物質としての、材質または／および形状の異なる二種類以上の混合物とは、上記の負極活物質から選択される材料によって構成される。

【0046】材質の異なる二種類以上の混合例として、アルミニウムと難黒鉛化性炭素、 SnO とLiと易黒鉛化性炭素、などがある。また、形状の異なる混合例としては、黒鉛化MCMBと鱗片状天然黒鉛、黒鉛化MCMBと黒鉛化メソフューズピッチ系炭素繊維などがある。

【0047】好ましくは、形状の異なる二種類以上の黒鉛質材料とリチウム金属の混合であり、形状の異なる二種類以上の黒鉛質材料とリチウム合金の混合である。具体的には鱗片状天然黒鉛と黒鉛化MCMBと金属リチウム、黒鉛化MCMBと黒鉛化メソフューズピッチ系炭素繊維と金属リチウム、黒鉛化MCMBと球状天然黒鉛とSi、鱗片状天然黒鉛と黒鉛化MCMBと球状天然黒鉛とAl等である。

【0048】本発明で用いられる正極活物質としては、無機化合物としては、組成式 Li_BMO_2 、または $\text{Li}_C\text{M}_2\text{O}_4$ （ただし、Mは遷移金属、 $0 \leq B \leq 1$ 、 $0 \leq C \leq 2$ ）で表される、複合酸化物、トンネル状の孔を有する酸化物、層状構造の金属カルコゲン化物、オキシ水酸化物等を用いることができる。その具体例としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 NiOOHLi 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 MnO_2 、 FeO_2 、 V_2O_5 、 V_6

O_{13} 、 TiO_2 、 TiS_2 等が挙げられる。また、有機化合物としては、例えばポリアニリン等の導電性高分子等が挙げられる。さらに、無機化合物、有機化合物を問わず、上記各種活物質を混合して用いてもよい。

【0049】上記の正極活物質、負極活物質に対して、充放電特性、安全性、寿命特性、保存性等を向上させるために、表面処理をおこなっても良い。具体的には、酸性水溶液による洗浄、アルカリ水溶液による洗浄、中性水による洗浄、酸性雰囲気や還元性雰囲気中での焼成、が挙げられる。

【0050】また、正・負極に加えることのできる結着剤として、ポリビニールアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエン、ポリビニリデンフルオライド等のフッ素系樹脂から選択できる。

【0051】本発明で用いられるセパレータとしては、従来から公知である有孔性ポリプロピレンや有孔性ポリエチレンを使用しても良い。また、上記の有孔性イオン伝導性高分子を使用しても良い。また、これらのセパレータにはフィラーを添加することができる。

【0052】上記のフィラーとしては、 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 等の酸化物やガラス等からなる繊維状材料ならば何でも用いることができる。

【0053】本発明で用いられる電極の基体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子電導体であれば良い。具体的には、正極にはステンレス、銅、ニッケル、アルミニウム、チタン、炭素などがある。負極には銅、ステンレス、チタン、ニッケルなどがある。これらの材料は、純粋な金属もしくは材料である必要はなく、合金でも良い。基体の形状としては、フォイルやフィルムやシートなどの箔、網、エキスパンド格子、発泡体、焼結体、多孔質体、繊維群の形成体等がある。また、これらの基体に任意の形状で孔を開けたものを用いても良い。

【0054】本発明で用いられる電池の形状としては、角型、シリンダー型、ボタン型、シート型、偏平型など、いずれでも良い。

【0055】本発明で用いられる電池ケースの材料としては、ステンレス、アルミニウム、マグネシウム、鉄等の金属ケースを用いても良く、また、アルミ合金、チタン合金等の金属合金ケースでも良い。さらに、アルミニウム箔と樹脂膜とを複合化したアルミラミネートにより形成しても良い。この樹脂膜として、具体的にはポリプロピレン、ポリエチレン、フッ素系樹脂等があるが、電解液を透過しないものであればあらゆる樹脂膜が使用できる。

【0056】なお、本発明においては、正極の可逆容量と負極容量が次式の関係をもつことが好ましい。

【0057】[正極の可逆容量 (mAh)] / {負極の

可逆容量 (mA h) + 負極の不可逆容量 (mA h) } > 1

また、本発明における、[負極の可逆容量]とは、この炭素材料を活物質とする電極に対して、10時間率

(0.1C)以下の電流密度で、0V (vs. Li/Li⁺)となる電位まで定電流で充電した後、同じ電流密度で放電した時に示す電気量であり、黒鉛質材料の場合、通説通りに、主にその黒鉛層間にリチウムがインターカレートするものと考えられ、理論的には372mA h/gの容量がえられる。また、[負極の不可逆容量]とは、該負極炭素材料を含む負極に初めて充電した電気量と、続いて放電した時の電気量との差のことである。これは、通説通りに、炭素負極材料と電解質の界面で生じる被膜形成反応により生じると考えられる。そして、「正極の可逆容量」とは、正極活物質の充放電可能な領域での容量であるだけでなく、サイクル特性の良好な領域での容量である。

【0058】

【実施例】以下、本発明を具体的な例をあげて説明するが、本発明はこの例に限定されるものではない。

【0059】【実施例1】まず、本発明による電池

(A)の製作した。以下に正極の製法について説明する。コバルト酸リチウム35wt%、アセチレンブラック4wt%、ポリビニリデンフルオライド(PVdF)6wt%、NMP55wt%を混合したものをアルミニウム薄膜に塗布し、150℃で乾燥してNMPを蒸発させ正極を製作した。この塗布作業をアルミニウム薄膜の両面におこなって、両面に正極合剤層を備える正極を製作した。この後ロールプレスにより、電極を圧縮し、活物質層の多孔度を30vol%とした。

【0060】つぎに負極(a)の製法について説明する。黒鉛化MCMB20wt%、鱗片状天然黒鉛16wt%、PVdF4wt%、NMP60wt%を混合した活物質ペーストを銅箔に塗布し、150℃で乾燥してNMPを蒸発させ、負極合剤層を製作した。この塗布作業を銅箔の両面におこなって、両面に負極合剤層を備えた未プレス負極を製作した。

【0061】続いて、この未プレス負極に、ポリアクリロニトリル(PAN)10wt%とNMP90wt%とを混合した高分子溶液を塗布して7分間放置し、未プレス電極の孔中に浸透させた後に、蒸留水に3分間浸漬して、PANを溶解しているNMPを蒸留水で除去して、負極孔中のPANを多孔化する、有孔性高分子含浸処理をおこなった。この電極を100℃において120分間乾燥して蒸留水を除去した。それから、この有孔性高分子を備える負極をロールプレスした。これにより、負極の活物質層の多孔度は30vol%となった。

【0062】次に、この負極表面に、Ar-Fをレーザ触媒ガスとする波長193nm、照射エネルギー密度0.9J/cm²のエキシマレーザを照射した。一回の

照射面積0.5mm×0.5mmであり、一つの領域に10Hzで10回、照射をおこなった。この照射は負極の表面の全面におこない、かつ、となりあう照射領域同士が重なるようにすることで照射漏れのないようにした。

【0063】この結果、電極の中心線平均粗さは、エキシマレーザの照射前は1.9μmR_aであり、エキシマレーザの照射後には11μmR_aに増加した。

【0064】また、本発明による非水電解質電池のリチウムイオン伝導性高分子は有孔性であるために、孔中に含まれた遊離の非水電解液中をリチウムイオンが高速に拡散することができ、連通孔を有さないリチウムイオン伝導性高分子を用いた従来の電池と異なって、二次電池として実用的な充放電性能が得られる。

【0065】これらの正極と負極を、いずれも幅20mm、長さ500mmに切断し、厚さ27μm、巾22mmのポリエチレンセパレータとを巻回した。なお、正極と負極は、正極活物質の可逆容量が500mA h、負極活物質の可逆容量が400mA hとなるように調節した。なお、負極活物質の不可逆容量は50mA hである。エレメントを作製後、高さ45mm、幅23mm、厚さ6mmのステンレスケースに挿入した。さらに、体積比1:1のエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合液に1mol/lのLiPF₆を加えた電解液を注入して、本発明による公称容量450mA hの電池(A)を製作した。

【0066】【比較例2】次に比較例として、従来電池(B)を製作した。正極は電池(A)と同一のものを使用した。次に、負極は実施例1と同様に作製し、エキシマレーザを照射せずに使用した。

【0067】これらの負極(b)と正極とを幅20mm、長さ500mmに切断し、厚さ27μm、巾22mmのポリエチレンセパレータとを巻回したのち、高さ48mm、巾24mm厚さ6.6mmのステンレスケースに挿入した。さらに体積比1対1のエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合液に1mol/lのLiPF₆を加えた電解液を注入して、密封し、比較用の従来電池(B)を製作した。

【0068】図1に電池(A)および(B)の放電特性図を示す。90mAで4.15Vまで定電流充電した後、4.15Vで定電圧充電を3時間おこなった。この後、3時間の休止時間をおき、450mAで2.5Vまで定電流放電した。充放電はすべて室温でおこなった。本発明による電池(A)は従来の電池(B)と比べて高容量を示すことがわかる。これは金属リチウムの放電寄与分である。これに対して、電池(B)の負極では金属リチウムの電析が主に電極の表面で生じたため、この金属リチウムがいわゆるデッドリチウムとなり、放電に、寄与できなくなったものである。

【0069】図2に本発明による電池(A)と比較用の

従来電池（Ｂ）の放電電氣量と温度との関係を示す。充放電条件は、90mAで4.15Vまで定電流充電したのち、4.15Vでの定電圧充電を3時間おこない、休止時間をおいたあと、450mAで2.5Vまで定電流放電である。充電はすべて室温、放電は-20℃、-5℃、10℃、25℃でおこなった。本発明による電池（Ａ）は従来の電池（Ｂ）と比較して、特に低温での放電容量が大きいことがわかった。

【0070】〔実施例2～8〕負極表面へのエキシマレーザーの照射回数を変えた以外は、実施例1と同様の、実施例2～8の電池を各10個づつ作製し、これらの電

池の内部短絡試験をおこなった。内部短絡試験は、90mAで4.15Vまで定電流充電した後、4.15Vで定電圧充電を3時間おこなった電池に釘を刺した。なお、実施例1の電池についても、同様の内部短絡試験をおこなった。

【0071】表1にエキシマレーザーの照射回数と電極の中心線平均粗さ、ならびにこの電極を使用した電池の内部短絡試験での破裂個数の関係を示す。

【0072】

【表1】

電池番号	エキシマレーザー照射回数	中心線平均粗さ μmRa	内部短絡試験での破裂個数
実施例2	1	2.8	9
実施例3	2	3.7	7
実施例4	3	4.6	4
実施例5	4	5.5	0
実施例6	5	6.4	0
実施例7	6	7.3	0
実施例8	8	9.1	0
実施例1	10	11.0	0

【0073】この結果、中心線平均粗さが $5\mu\text{mRa}$ より小さい実施例2～4の電池では、電池の破裂がおこったが、中心線平均粗さが $5\mu\text{mRa}$ 以上の実施例1、5～8の電池では破裂がおこらず、安全性に優れていることがわかった。

【0074】

【発明の効果】本発明では、電極表面の形状変化から生じる、充放電容量の低下等を低減し、高率放電特性、低温特性を向上するものである。また、従来の電極よりも高容量化を示す、炭素材料上に金属リチウムやリチウム合金を析出する電極に適用することで、より高容量で高率放電特性、低温特性に優れた電極を製作可能とするも

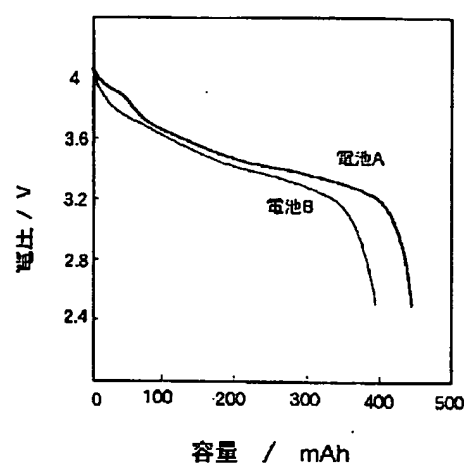
のである。【0075】また、この電極と多孔性高分子電解質とを併せ持つ電池においては、電極表面がつぶれず、リチウムが電極表面に電析せず、デンドライトによる短絡等を防止でき、従来の電池よりも安全性に優れた非水電解質電池を提供するものである。

【図面の簡単な説明】

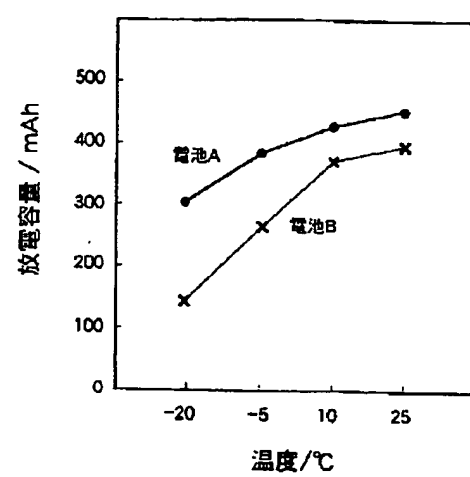
【図1】本発明による電池Ａと従来電池Ｂとの放電特性を示す図。

【図2】本発明による電池Ａと従来電池Ｂとの放電容量と放電温度との関係を示す図。

【图 1】



【图 2】



Delphion

RESEARCH

INTEGRATED IAM

SERVICES

INSIDE DELPHION

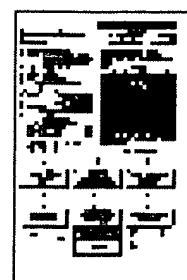
[Home](#) | [About Us](#) | [Products](#) | [News](#) | [Events](#)
[Search](#) | [Quick/Number](#) | [Boolean](#) | [Advanced](#)

The Delphion Integrated View

Buy N w: PDF | [More choices...](#)Tools: Add to Work File: ☐ Create new Work File ☒ Vi w: [INPADOC](#) | Jump to: [Email this to a friend](#)Title: **JP2000323174A2: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY**Country: **JP Japan**Kind: **A2 Document Laid open to Public inspection**Inventor: **USUMI TAKESHI;**Assignee: **JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD**
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)Published / Filed: **Nov. 24, 2000 / May 12, 1999**Application Number: **JP1999000131020**IPC Code: **H01M 10/40; H01M 4/02;**Priority Number: **May 12, 1999 JP1999000131020**Abstract: **Problem to be solved:** To prevent the degradation or the like of charge-discharge capacity and to improve a high-rate discharge characteristic and a low-temperature characteristic by providing a positive electrode and/or a negative electrode of which surface has a specific roughness.

Solution: The center line average roughness of the surface of a positive electrode and/or a negative electrode is set to 5.0 μm or more. When the roughness is less than 5.0 μm , the safety of a battery can not be improved. In order to process the surface of the electrode to this roughness, a brushing method and excimer laser irradiation are particularly recommended. A nonaqueous electrolyte comprises an organic electrolytic solution comprising an organic solvent, anions and cations, and a porous high-polymer electrolyte swelled by the electrolytic solution. The negative electrode can contain two or more kinds of negative electrode active materials different in material and/or shape. Al and hard-to-graphatize carbon, or SnO, Li and easy-to-graphatize carbon can be offered as mixtures different in material. Graphatized MCMB, scale-like natural graphite and the like can be offered as mixtures different in shape.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

Family: [Show 2 known family members](#)Other Abstract Info: **DERABS G2001-067857 DERABS G2001-067857**[this for the Gallery...](#)[Nominate](#)[View Image](#)

1 page



(19)

(11) Publication number: **2000323174 A**

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(21) Application number: **11131020**(51) Intl. Cl.: **H01M 10/40 H01M 4/02**(22) Application date: **12.05.99**

(30) Priority:

(43) Date of application
publication: **24.11.00**(84) Designated contracting
states:(71) Applicant: **JAPAN STORAGE BATTERY CO
LTD**(72) Inventor: **USUMI TAKESHI**

(74) Representative:

**(54) NONAQUEOUS
ELECTROLYTE
SECONDARY BATTERY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the degradation or the like of charge-discharge capacity and to improve a high-rate discharge characteristic and a low-temperature characteristic by providing a positive electrode and/or a negative electrode of which surface has a specific roughness.

SOLUTION: The center line average roughness of the surface of a positive electrode and/or a negative electrode is set to 5.0 μm or more. When the roughness is less than 5.0 μm , the safety of a battery can not be improved. In order to process the surface of the electrode to this roughness, a brushing method and excimer laser irradiation are particularly recommended. A nonaqueous electrolyte comprises an organic electrolytic solution comprising an organic solvent, anions and cations, and a porous high-polymer electrolyte swelled by the electrolytic solution. The negative

electrode can contain two or more kinds of negative electrode active materials different in material and/or shape. Al and hard-to-graphatize carbon, or SnO, Li and easy-to-graphatize carbon can be offered as mixtures different in material. Graphatized MCMB, scale-like natural graphite and the like can be offered as mixtures different in shape.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

Delphion

RESEARCH

INTEGRATED IAM

SERVICES

INSIDE DELPHION

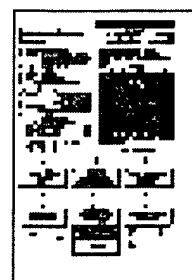
[Home](#) | [Main Menu](#) | [About Delphion](#) | [My Account](#) | [Tools](#) | [News](#) | [Events](#)
[Search: QuickNumber](#) | [Boolean](#) | [Advanced](#)

The Delphion Integrated View

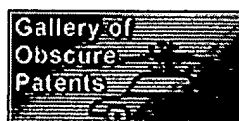
Buy Now:  PDF | [More choices...](#)Tools: Add to Work File: [Create new Work File](#) View: [INPADOC](#) | Jump to: [Top](#)  Go to: [Derwent...](#) [Email this to a friend](#)Title: **JP0323174A2: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY**Country: **JP Japan**Kind: **A2 Document Laid open to Public inspection**Inventor: **USUMI TAKESHI;**Assignee: **JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD**
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)Published / Filed: **Nov. 24, 2000 / May 12, 1999**Application Number: **JP1999000131020**IPC Code: **H01M 10/40; H01M 4/02;**Priority Number: **May 12, 1999 JP1999000131020**Abstract: **Problem to be solved:** To prevent the degradation or the like of charge-discharge capacity and to improve a high-rate discharge characteristic and a low-temperature characteristic by providing a positive electrode and/or a negative electrode of which surface has a specific roughness.

Solution: The center line average roughness of the surface of a positive electrode and/or a negative electrode is set to 5.0 μm or more. When the roughness is less than 5.0 μm , the safety of a battery can not be improved. In order to process the surface of the electrode to this roughness, a brushing method and excimer laser irradiation are particularly recommended. A nonaqueous electrolyte comprises an organic electrolytic solution comprising an organic solvent, anions and cations, and a porous high-polymer electrolyte swelled by the electrolytic solution. The negative electrode can contain two or more kinds of negative electrode active materials different in material and/or shape. Al and hard-to-graphatize carbon, or SnO, Li and easy-to-graphatize carbon can be offered as mixtures different in material. Graphatized MCMB, scale-like natural graphite and the like can be offered as mixtures different in shape.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

Family: [Show 2 known family members](#)Other Abstract Info: **None**View
Image

1 page

[Nominate](#)[this for the Gallery...](#)